

BISMUTH BASED SUPERCONDUCTING MATERIAL AND PRODUCTION OF SUPERCONDUCTING WIRE MATERIAL USING THE SAME

Publication number: JP8104523
Publication date: 1996-04-23
Inventor: DEN TORU; KOBAYASHI TAMAKI
Applicant: CANON KK
Classification:
- international: **C04B35/45; C01G1/00; C01G29/00; H01B12/04; H01B13/00; C04B35/01; C01G1/00; C01G29/00; H01B12/04; H01B13/00; (IPC1-7): C01G29/00; C01G1/00; C04B35/45; H01B12/04; H01B13/00**
- European:
Application number: JP19940259629 19940930
Priority number(s): JP19940259629 19940930

Report a data error here

Abstract of JP8104523

PURPOSE: To produce a superconducting material usable easily at more than about 40K and having a high critical current density under a environment in which a magnetic field is impressed by mixing Bi2212 phase and (Bi, Pb) 1212 phase in a specified ratio. **CONSTITUTION:** In a Bi based superconducting material containing simultaneously the Bi2212 phase and the (Bi, Pb) 1212 phase, when a content of the former is Xmol.% and the content of the latter is Ymol.%, $0.25 \leq X/Y \leq 1.5$. A material of the Bi2212 phase is, for example, a material expressed by formula $\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_1 \text{Cu}_2 \text{O}_8$, and the material of the (Bi, Pb) 1212 phase is, for example, the material expressed by formula $(\text{Bi}_{0.75-x} \text{Pb}_x \text{Cu}_{0.25}) \text{Sr}_2 (\text{Y}_{0.5} \text{Ca}_{0.5}) \text{Cu}_2 \text{O}_7$ (In the formula, $0.35 \leq x \leq 0.75$). These material are mixed in a specified ratio, and orientation is formed with crystal particles of the Bi2212 phase which is relatively large in crystal particles and plain, and high critical current density ($\geq 3000 \text{A/cm}^2$) is obtained even in a magnetic field by the (Bi, Pb) 1212 phase combined with the crystal of this Bi2212 phase.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-104523

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 29/00	Z A A			
1/00		S		
C 0 4 B 35/45	Z A A			
H 0 1 B 12/04	Z A A			
			C 0 4 B 35/ 00	Z A A K
			審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-259629

(22) 出願日 平成6年(1994)9月30日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 田 透

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 小林 玉樹

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 B i 系超伝導材料及びこれを用いた超伝導線材の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 40 K程度以上で簡便に利用することが可能な、磁場の印加される環境下で高い電流密度 (J_c) を有する超伝導材料の提供、及びこの様な優れた特性の超伝導線材を用いた線材を簡便に提供し得る超伝導線材の製造方法の提供。

【構成】 B i 2 2 1 2 相と (B i, P b) 1 2 1 2 相を同時に含有する B i 系超伝導材料であって、B i 2 2 1 2 相の含有率を X mol %、(B i, P b) 1 2 1 2 相の含有率を Y mol %とした場合に $0.25 \leq X/Y \leq 1.5$ であることを特徴とする B i 系超伝導材料及びこれを用いた超伝導線材の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bi₂212相と(Bi, Pb)₁212相を同時に含有するBi系超伝導材料であって、Bi₂212相の含有率をXmol%、(Bi, Pb)₁212相の含有率をYmol%とした場合に $0.25 \leq X/Y \leq 1.5$ であることを特徴とするBi系超伝導材料。

【請求項2】 請求項1に記載のBi系超伝導材料の粉末を金属シースに充填した後、線材化加工をするプロセスと(Bi, Pb)₁212相の融点より低い温度で熱処理することによりBi₂212相と(Bi, Pb)₁212相を残したまま結晶粒界を結合させるプロセスとを有することを特徴とする超伝導線材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、超伝導を応用したマグネット、送電線、エネルギー機器、医療機器等、磁気分離等各種分野で利用可能な超伝導特性を有するビスマス系超伝導材料及びその線材製造方法に関し、特に、臨界電流密度の磁場特性を向上させたビスマス系超伝導材料及びその超伝導線材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、相次いで発見された銅を含む酸化物超伝導体は、従来知られていたニオブ(Nb)系等の超伝導臨界温度(T_c)を大きく上回るT_cを持つ為、多くの分野で応用研究が進められている。この様な銅を含む酸化物超伝導体の主な例として、最初に発見された214構造を有するLa系や123構造を有するイットリウム系、1212、2201、2212及び2223構造を有するビスマス(Bi)系やタリウム(Tl)系材料が知られ、近年では水銀(Hg)系の材料も発見されている。又、鉛(Pb)を含む数種類の構造を有する材料も発見されている。これらの材料の中で応用開発が進められているのは主にイットリウム(Y)系とBi系材料である。上記Bi系材料では、単一の構造、即ち、単相な状態を実現し易くしたり、超伝導特性(例えば、T_c等)を向上させる目的で、構成元素に鉛を加えることが有効であることが広く知られている。

【0003】

【発明が解決しようとしている課題】上記従来の技術に示される、123構造を有するイットリウム系材料は、その材料のポテンシャルとして、磁場に強いという超伝導応用に魅力的な性質を有している。しかしその一方で、個々の結晶同士の結合が弱結合となり易く、その為結晶粒界部分で電流が流れにくい性質がある。この弱結合は、酸化物超伝導体を電気伝導体として使用する場合に極めて普通に行われる多結晶体の状態において、致命的な問題となる。故に、イットリウム系材料は、超伝導線材として大電流を通電する用途には適さない。

【0004】又、上記従来技術に示されるBi系材料の

うち、2212及び2223構造を有する酸化物超伝導材料では、粒界部分の結合は比較的良好であり、大電流を通電することが可能である。しかしながら、77K程度での使用を考えた場合、磁場が印加される環境下では、通電可能な電流値が著しく低下する。この様な、磁場の印加で通電可能な電流値、即ち、臨界電流密度(J_c)が極端に低下することが、例えば、2223構造を有するBi系材料について、Japanese Journal of Applied Physics Vol.28, No.1(1989), L82-L84 に記載されている。更に、温度の上昇と共に、上記の磁場特性の劣化が一層顕著になることが広く知られており、例えば、不可逆曲線(irreversibility line)の測定例がPhysical Review B 43(1991)5516-5525 に記載されている。この不可逆曲線の示す不可逆温度での磁場の大きさは、温度に対する臨界電流密度(J_c)の大きさを反映している。この文献によると、超伝導転移温度(T_c)から40K程度の低温まで、不可逆曲線の示す磁場の大きさは小さく、40K程度以下の低温で急激に増大している。即ち、このことは、2212及び2223構造を有するBi系材料を単独に、或いは混合して使用する場合に、40K程度以上の高温では、超伝導線材として大電流を通電する用途には適さないことを示している。

【0005】又、上記従来の技術に示されるBi系材料のうちの1212構造の材料については、組成比及び構成元素を変化させた様々な酸化物超伝導体が報告されているものの、超伝導線材としての検討は殆どなされていない。尚、1212構造の材料はBiの代わりにPbを使用した組成においてもその構造は実現され、超伝導材料となる。従って、ここでは1212構造の共通性より、以下、広い意味でこれも含めてBi系材料と表現する。この1212構造の材料について、30Kでの印加磁場に対する磁化の大きさが、Physica C 213(1993)161-166に記載されている。この文献には、印加磁場の大きさが0.5T程度以上の高磁場で、磁化の大きさが殆ど変化しない様子が示されている。このことを先の不可逆曲線と対応させると、少なくとも30Kにおいては、不可逆温度(この場合30K)での磁場の大きさが大きいことを意味する。即ち、40K程度以上の高温で超伝導線材として大電流を通電できる可能性がある。

【0006】しかしながら、先に述べた123構造を有するY系材料で問題となっている結晶粒界の影響についてはこれまで不明であった。即ち、超伝導材料を超伝導状態で使用する場合、簡便な冷却機等で冷却することが可能な、例えば、40K程度以上で利用可能な、即ち、磁場の印加される環境下で高い電流密度(J_c)を有する超伝導材料はこれまでなかった。従って本発明の目的は、40K程度以上で簡便に利用することが可能な、磁場の印加される環境下で高い電流密度(J_c)を有する超伝導材料を提供することである。又、本発明の別の目的は、この様な優れた超伝導線材を用いた線材を簡便に

提供し得る製造方法を提供することにある。

【0007】

【問題点を解決する為の手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち本発明は、Bi₂212相と(Bi, Pb)1212相を同時に含有するBi系超伝導材料であって、Bi₂212相の含有率をXmol%、(Bi, Pb)1212相の含有率をYmol%とした場合に、 $0.25 \leq X/Y \leq 1.5$ であることを特徴とするBi系超伝導材料である。又、本発明は、前記のBi系超伝導材料の粉末を金属シースに充填した後、線材化加工をするプロセスと(Bi, Pb)1212相の融点より低い温度で熱処理することによりBi₂212相と(Bi, Pb)1212相を残したまま結晶粒界を結合させるプロセスとを有することを特徴とする超伝導線材の製造方法である。

【0008】

【作用】本発明によれば、簡便な40K程度以上で利用可能な、磁場の印加される環境下で高い電流密度(J_c)を有する超伝導材料を提供することが出来る。更に、本発明によれば、この様な優れた特性の超伝導材料を用いた線材の簡便な製造方法が提供される。

【0009】

【好ましい実施態様】以下、本発明の好ましい実施態様を挙げて本発明を詳細に説明する。本発明のBi系超伝導材料は、Bi₂212相と(Bi, Pb)1212相を同時に含有するBi系超伝導材料であって、Bi₂212相の含有率をXmol%、(Bi, Pb)1212相の含有率をYmol%とした場合に、 X と Y が $0.25 \leq X/Y \leq 1.5$ の関係にあることを特徴とする。ここで、本発明の構成材料であるBi₂212相材料について説明すると、これは、代表的組成式としてBi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈で表わされる材料であるが、各元素サイトへの他の元素の若干の置換が起こり得る。又、もう一つの構成材料である(Bi, Pb)1212相材料とは、代表的組成式として、(Bi_{0.75-1}Pb₁Cu_{0.25})Sr₂(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu₂O₇ (式中、 $0.35 \leq x \leq 0.75$ である。)で表わされる材料であるが、(Bi_{0.75-1}Pb₁Cu_{0.25})におけるCuサイトへのCaの置換や、SrサイトへのBaの置換等、各元素サイトへの他の元素の若干の置換が起こり得る。

【0010】上記の両材料の混合割合としては、Bi₂212相の含有率をXmol%、(Bi, Pb)1212相の含有率をYmol%とした場合に、 $0.25 \leq X/Y \leq 1.5$ の関係にある様に混合する。この範囲を外れると、両者の材料の利点が融合せずに、どちらかの欠点が強くなってしまい、得られる超伝導材料の特性が劣ったものとなる為、好ましくない。尚、本発明のBi系超伝導材料は、上記したBi₂212相及び(Bi, Pb)1212相以外にも、結晶粒間の接合材やピン止め用の非超伝導性の材料として若干の相を含んでいても構

わない。しかし、その含有量は全体の20%以下であることが望ましい。

【0011】先ず、本発明で用いられるBi₂212相材料について説明すると、Bi₂212相は超伝導転移温度が80K以上であり、超伝導の応用上重要な材料であるが、前述した様に、30K以上の温度において磁場中では極端に臨界電流密度が低下してしまうという欠点を有している。この磁場中での臨界電流密度の劣化はBi₂223相にも見られるものであり、Bi系酸化物高温超伝導体の1つの特徴でもある。

【0012】この最大の原因としてBiO-BiOの2重層が挙げられる。即ち、Bi₂223相、Bi₂212相及びBi₂201相の何れの構造においてもこのBiO-BiOの2重層が存在するが、BiO-BiOの層間距離はかなり大きく、且つ絶縁性が強い。この為、超伝導性が極めて2次的になり、BiO-BiOの2重層の部分でジョセフソンのような接合ができあがる。この為、磁場中においてはBiO-BiOの2重層の部分で磁束がかなり自由に動き回る結果をもたらす。これは磁束流体とも呼ばれているが、電流が流れている状態での磁束のこのような運動はエネルギーの散逸をもたらし、その結果、電気抵抗が発生すると考えられている。

【0013】一方、このBiO-BiOの層間での機械的結合が弱い為に、BiO-BiOの層間での劈開が起こり易く、BiO-BiOの2重層間で滑りが起こったり、結晶粒が平板となり易い。その結果、線材化加工の際に、結晶における電気伝導面であるab面が線の長さ方向に配向する様になり、結晶粒界が強く結合でき、臨界電流密度が上げられる。この様に、Bi₂212相等が有するBiO-BiOの2重層は、磁場中での磁束の流体化という欠点と配向のし易さという加工上の利点を併せ持っている。

【0014】これに対し、(Bi, Pb)1212相には上記した様なBiO-BiOの2重層はなく、その代り(Bi, Pb, Cu, O)面若しくは(Bi, Pb, Ca, O)面が存在する。(Bi, Pb)1212相は、構造的にはYBa₂Cu₃O₇に類似であり、酸素の位置まで考慮すれば、所謂、Tl-1212相に酷似している。その為、これらYBa₂Cu₃O₇やTl-1212相に見られる様に、磁場中での臨界電流密度の低下がBi₂212相に比較し、改善されることが期待できる。このことは、(Bi, Pb, Cu, O)面や(Bi, Pb, Ca, O)面が、BiO-BiOの2重層と比べて絶縁性が弱い、層間距離が短縮する、といったことの他に、超伝導性を担っているCuO₂面が構造上(Bi, Pb, Cu, O)面や(Bi, Pb, Ca, O)面を挟んだ両側において対称になっているという事実からも考察される。即ち、BiO-BiOの2重層を挟んだ両側のCuO₂面においては、a, b軸方向に(1/2, 1/2)ずれている為、波動関数の位相もず

れている為、 $\text{BiO}-\text{BiO}$ の2重層間で超伝導の結合性が弱くなっているものと考えられる。この様に、 (Bi, Pb) 1212相は、磁場中での臨界電流密度の低下が $\text{Bi}_2\text{212}$ 相に比較し改善されが、一方で (Bi, Pb) 1212相には $\text{BiO}-\text{BiO}$ の2重層が存在しない為、 $\text{Bi}_2\text{212}$ 相で見られた配向のし易さという加工上の利点は望めない。

【0015】上記したこれらの材料系の利点をお互いに融合させて、特性に優れた超伝導線を得ようとしたのが本発明である。即ち、 $\text{Bi}_2\text{212}$ 相と (Bi, Pb) 1212相を上記した様な特定割合で混合することによって、比較的結晶粒が大きく平板な $\text{Bi}_2\text{212}$ 相の結晶粒で配向性を作り、且つこの $\text{Bi}_2\text{212}$ 相の結晶に結合した (Bi, Pb) 1212相により磁場中でも高い臨界電流密度が得られる。

【0016】又、上記した様な優れた特性を有する超伝導線材を得るには、 $\text{Bi}_2\text{212}$ 相と (Bi, Pb) 1212相とが各相の組成元素の拡散により変質、劣化しないで、且つお互いの結晶粒が十分結合することの出来る様な熱処理プロセスが必須となる。又、この様な熱処理プロセスと組み合わせる線材化プロセスも必要である。即ち、上記した様な優れた特性を有する超伝導材料を用いた線材は、 Bi 系超伝導材料の粉末を金属シースに充填した後、線材化加工をするプロセスと (Bi, Pb) 1212の融点より低い温度で熱処理することにより $\text{Bi}_2\text{212}$ 相と (Bi, Pb) 1212相を残したまま結晶粒界を結合させるプロセスとを有することを特徴とする本発明の製造方法によって簡易に得ることが出来る。

【0017】先ず、熱処理プロセスとしては、 (Bi, Pb) 1212相と比較して $\text{Bi}_2\text{212}$ 相の方が融点が高いので、 $\text{Bi}_2\text{212}$ 相の融点付近での熱処理が有効であるが、 $\text{Bi}_2\text{212}$ 相は溶融状態からも再結晶化され得るので、 (Bi, Pb) 1212相の融点近傍の温度まで処理することが可能である。何れにせよ、各相が劣化、変質しない程度に各相の結晶粒を結合させる方法を用いることが重要である。又、線材化プロセスとしては、例えば、圧延加工、ドロワーイング、熱間圧延等を利用することが出来、又、これらを組み合わせることが有効である。これらの熱処理プロセスと線材化プロセスは $\text{Bi}_2\text{212}$ 相の配向性を (Bi, Pb) 1212相に十分反映させる為、数段階行うことが好ましい。

【0018】本発明で用いる金属シースとしては、中に充填する材料とあまり反応しない金属を用いることが好ましく、例えば、銀や銀にマグネシウムやパラジウムを添加した合金も使用することが可能である。上記した本発明の複合材料である Bi 系超伝導材料、及びこれを用いた超伝導線材の製造方法を用いることによって、40 K以上の温度においても高磁場中での使用に耐え得る優れた特性の超伝導線材が提供される。

【0019】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

原料として、 $\text{Bi}_2\text{212}$ 相である $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ と、 (Bi, Pb) 1212相である $\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.25}\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.35}\text{O}_7$ の粉末を用い、これらを適当な比に秤量した後、乾式混合を行った。ここで、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の融点は880℃、 $\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.25}\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.35}\text{O}_7$ の融点は950℃であった。これらの混合物を各々直径10mm、厚み1mmのペレット状に加圧形成し、その形成物をアルミナボート上で840～880℃の温度で、空气中で短時間焼成した後、再度粉末に粉碎し、やはり各々直径10mm、厚み1mmのペレット状に加圧形成し、850～940℃の温度で、空气中で短時間焼成して、本発明の実施例及び比較の為の Bi 系酸化物材料のサンプルNo. 1～No. 8を作製した。

【0020】又、これらの得られたサンプルに関して50 Kの温度において4端子法、及び磁化率測定により臨界電流密度の測定を行った。表1に、50 Kゼロ磁場中での臨界電流密度 J_{c0} (A/cm^2) の値と、50 Kで1テスラの磁場中での臨界電流密度 J_c (A/cm^2) の値を、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の含有率 $X\text{mol}\%$ と $\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.25}\text{Bi}_{0.4}\text{Pb}_{0.35}\text{O}_7$ の含有率 $Y\text{mol}\%$ とを変化させた場合について示した。表1において、サンプルNo. 1～2は $\text{Bi}_2\text{212}$ 相の含有量が多い試料であるが、ゼロ磁場中での臨界電流密度は高いものの、磁場中では $\text{Bi}_2\text{212}$ 相の欠点が現われてしまい、極端に臨界電流密度が低下している。又、サンプルNo. 7～8は (Bi, Pb) 1212相の含有量が多い試料であるが、ゼロ磁場中での臨界電流密度に対する磁場中での臨界電流密度の低下は少ないものの、臨界電流密度自体が少ないという1212構造の欠点が現われてしまい応用上好ましくなかった。

【0021】表1に示したサンプルNo. 4の試料をX線回折により分析した結果、 $\text{Bi}_2\text{212}$ 相と (Bi, Pb) 1212相の2種類の混合物であることが確認された。又、この試料をSEMにより観察した結果の模式図を図1に示した。図中、1は $\text{Bi}_2\text{212}$ 相の結晶粒であり、2は (Bi, Pb) 1212相の結晶粒、3はそれ以外の析出相の結晶粒である。プレスした面と平行に板状の $\text{Bi}_2\text{212}$ 相の結晶が配向しており、それを反映して (Bi, Pb) 1212相の結晶粒も配向していることが分かった。この結果から本発明の混合比である $0.25 \leq X/Y \leq 1.5$ の範囲に入るサンプルNo. 3～6の試料においては臨界電流密度が3,000 (A/cm^2) を越えており、磁場中での応用に適していることが分かった。

【0022】表1

サンプルNo.	X	Y	X/Y	Jc ₀ (A/cm ²)	Jc (A/cm ²)
1	1.0	0.0	—	8,000	1,200
2	0.8	0.2	4.0	7,000	1,900
3	0.6	0.4	1.5	6,500	3,700
4	0.5	0.5	1.0	6,300	4,200
5	0.35	0.65	0.54	5,900	3,800
6	0.2	0.8	0.25	4,400	3,100
7	0.15	0.85	0.18	1,600	1,200
8	0.0	1.0	—	1,100	850

【0023】実施例2

Bi系2212相であるBi_{2.1}Sr_{1.9}Ca₁Cu₂O₈と、(Bi, Pb)1212相であるY_{0.6}Ca_{0.4}Sr₂Cu_{2.25}Bi_{0.4}Pb_{0.35}O₇を夫々原料粉末として準備した。次に、上記原料を2212相が40mol%、1212相が60mol%になる様に秤量し、ボールミルにより粉碎及び混合を行い、平均粒径が1μm程度の粉末を得た。この粉末に、減圧雰囲気下において700℃で30分間のガス抜き処理を行った。得られた粉末を外径3mm、内径2mmの銀製パイプに充填して、外径が0.8mmになるまで伸線加工を行った。次に、圧延加工を施して、厚さが0.15mmのテープ状に成型した。次に、上記テープ状成型体を、(Bi, Pb)1212相の融点以下の温度である950℃以下で1時間の熱処理を施した。尚、Bi_{2.1}Sr_{1.9}Ca₁Cu₂O₈の融点は880℃である。更に圧延加工を施した後に、880℃で5時間の熱処理を行い、この圧延加工及び熱処理を3回繰り返してテープ状線材とした。この様な熱処理と圧延加工により、最終的なテープ状線材の厚さは0.11mmとなった。

【0024】得られたテープ状線材の臨界電流密度を、測定温度50K、テープ状線材の厚さ方向に1テスラの外部磁界を印加した状態と、外部磁界を印加しない状態の両方について、直流4端子法にて測定した。表2に、実施例2で得られたサンプルについての臨界電流密度を示す。又、上述の線材について、X線回折、SEM、EPMAにより調査を行った。この結果、X線回折の測定から、Bi₂212相と(Bi, Pb)1212相が主成分であり、若干の2223相と、(Sr, Ca)₂CuO₃等の絶縁性の酸化物が認められた。更に、SEM及びEPMAの測定から、Bi₂212相と(Bi, Pb)1212相がテープ面と平行、即ち、テープの厚さ方向に垂直な方向にほぼ平行に形成されていることが分かった。そして、若干の(Sr, Ca)₂CuO₃等の絶縁性の酸化物が、Bi₂212相と(Bi, Pb)1212相の結晶粒間に析出しており、この量は、定量的には5%未満であることがわかった。

【0025】比較例1

Bi系2212相であるBi_{2.1}Sr_{1.9}Ca₁Cu₂O₈

材料と、(Bi, Pb)1212相であるY_{0.6}Ca_{0.4}Sr₂Cu_{2.25}Bi_{0.4}Pb_{0.35}O₇を夫々原料粉末として準備した。次に、上記原料を2212相が40mol%、1212相が60mol%になる様に秤量し、ボールミルにより粉碎及び混合を行い、平均粒径が1μm程度の粉末を得た。この粉末に、減圧雰囲気下において700℃で30分間のガス抜き処理を行った。得られた粉末を、外径3mm、内径2mmの銀製パイプに充填して、外径が0.8mmになるまで伸線加工を行い、更に圧延加工を施して、厚さが0.15mmのテープ状に成型した。次に、上記テープ状成型体を、(Bi, Pb)1212相の融点以上の温度である955℃で1時間の熱処理を施した。更に、圧延加工を施した後に、(Bi, Pb)1212相の融点以上の温度である960℃で5時間の熱処理を行い、この圧延加工及び熱処理を3回繰り返してテープ状線材とした。この様な熱処理と圧延加工により、最終的なテープ状線材の厚さは0.11mmとなった。

【0026】得られたテープ状線材の臨界電流密度を、測定温度50K、テープ状線材の厚さ方向に1Tの外部磁界を印加した状態と、外部磁界を印加しない状態の両方について、直流4端子法にて測定した。表2に比較例1の臨界電流密度を示す。又、上述の線材について、X線回折、SEM、EPMAにより調査を行った。X線回折の測定から、(Sr, Ca)₂CuO₃等の絶縁性の酸化物と、Bi₂212相及び(Bi, Pb)1212相の他、若干のBi₂201、2223相が認められた。更に、SEM及びEPMAの測定から、(Sr, Ca)₂CuO₃等の絶縁性の酸化物が、Bi₂212相や(Bi, Pb)1212相の結晶粒間に析出しており、定量的には25%程度存在していることが分かった。

【0027】上記の実施例2と比較例1より、本発明の特徴であるBi₂212相と(Bi, Pb)1212を残したまま結晶粒界を結合させる製造方法により、磁場を印加した場合においても、高い電流密度を有する超伝導線材が得られることがわかった。又、その為には(Bi, Pb)1212相の融点以下の温度で熱処理を行う必要があることがわかった。(Bi, Pb)1212相の融点以上の温度での熱処理は、(Bi, Pb)121

2相の分解を促し、ひいては $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_3$ 等の絶縁性酸化物の生成量を増やしてしまう。この $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_3$ 等の絶縁性の酸化物は、超伝導電流の流れる経路を著しく阻害する為に、多量に析出することは好ましくない。即ち、本発明の目的である40K以上で利用可能な、磁場の印加される環境下で高い電流密度(Jc)を有する超伝導線材を得る為には、(Bi, Pb)1212相の融点以下の温度で熱処理を行うことが必須である。

【0028】尚、実施例2で示される熱処理温度は、実*10 【0029】表2

試料番号	臨界電流密度 $[\text{A}/\text{cm}^2]$ (50K、外部磁界=0)	臨界電流密度 $[\text{A}/\text{cm}^2]$ (50K、外部磁界=1T)
実施例2	6,500	3,800
比較例1	1,700	620

【0030】

【効果】

(1) 本発明により、簡便な冷却機等で冷却可能な40K程度以上で利用することが出来る、即ち、磁場の印加される環境下で高い臨界電流密度(Jc)を有する超伝導材料が提供される。

(2) 本発明により、磁場の印加される環境下で高い臨界電流密度(Jc)を有する超伝導線材の製造方法が提

* 実施例2の組成における一例であるが、(Bi, Pb)1212相の融点以下で、且つBi2212相の融点の近傍である880℃以上で熱処理することが特に効果的であった。このような温度領域での熱処理は、結晶粒界の結合を強固にするのに有効である。本発明において、Bi2212相と(Bi, Pb)1212相の各々の比率、及び組成の違いにより若干異なるが、(Bi, Pb)1212相の融点(955℃)より凡そ80℃低い温度近傍の領域での熱処理が効果的であった。

供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例1のサンプルNo.4における結晶粒界を示す模式図である。

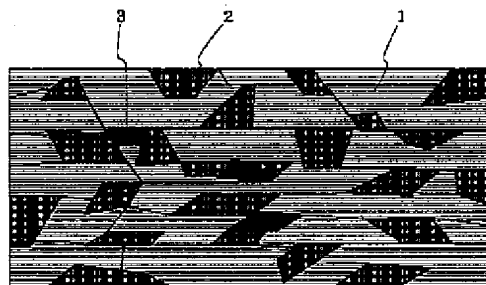
【符号の説明】

1: Bi2212相の結晶粒を示す。

2: (Bi, Pb)1212相の結晶粒を示す。

3: それ以外の析出相の結晶粒を示す。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶

H01B 13/00

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

565 D